

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

VA 5685

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C21B 13/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/09220

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

25. Februar 1999 (25.02.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/AT98/00191

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. August 1998 (12.08.98)

(30) Prioritätsdaten:

A 1382/97

18. August 1997 (18.08.97)

AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):
VOEST-ALPINE INDUSTRIEANLAGENBAU GMBH
[AT/AT]; Turmstrasse 44, A-4020 Linz (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZELLER, Siegfried
[AT/AT]; Anton-Oberschneider-Weg 24, A-4060 Leonding
(AT). MILLIONIS, Konstantin [AT/AT]; A-8413 St.
Georgen 122 (AT). REIDETSCHLÄGER, Johann [AT/AT];
Bachlbergweg 62, A-4040 Linz (AT). KEPPLINGER,
Leopold, Werner [AT/AT]; Lahholdstrasse 7, A-4060
Leonding (AT). ZIRNGAST, Johann [AT/AT]; Blütenweg
7, A-4614 Marchtrenk (AT). SCHENK, Johannes [AT/AT];
Knabenseminarstrasse 8, A-4040 Linz (AT). WHIPP, Roy,
Hubert, Jr. [US/US]; 116 Butler Street, Windermere, FL
34786 (US).(74) Anwälte: KOPECKY, Helmut usw.; Wipplingerstrasse 32/22,
A-1010 Wien (AT).(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, ID, JP, KR, KZ, MX,
RU, TT, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY,
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE).

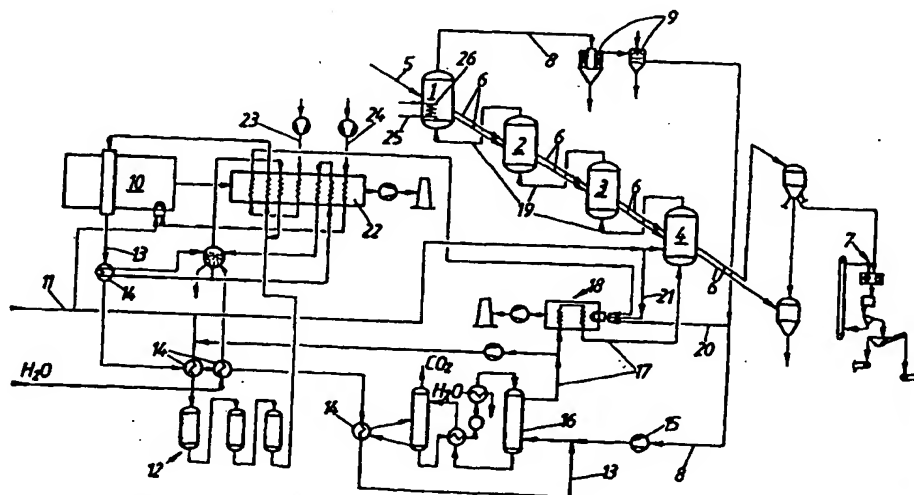
Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR THE DIRECT REDUCTION OF A MATERIAL CONTAINING IRON OXIDE IN A
PARTICULATE FORM(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND ANLAGE ZUR DIREKTREDUKTION VON TEILCHENFÖRMIGEM EISENOXIDHÄLTIGEM
MATERIAL

(57) Abstract

The present invention relates to a method that uses fluidised bed techniques for the direct reduction of a material containing iron oxide in a particulate form. According to the method of the present invention, a synthetic gas used as reducing gas is fed into a plurality of fluidised bed areas which are arranged serially one after the other for receiving said gas, wherein said gas is fed from one fluidised bed area to the other in a direction opposite to that of the material containing iron oxide in a particulate form. In order to reduce the operation costs and more particularly the power consumption, the temperature of the material containing iron oxide in the first fluidised bed area is set at a value lower than 400 °C, preferably about 650 °C, or else in a range of between 400 °C and 580 °C. When the temperature is set at a value lower than 400 °C, the temperature range of between 400 °C and 580 °C in the fluidised bed area located downstream from the first area in the flow direction is exceeded within 10 minutes and preferably 5 minutes. When the temperature is set at a value exceeding 580 °C, the temperature range of between 400 °C and 580 °C is exceeded within 10 minutes and preferably 5 minutes. When the temperature is set in the range of between 400 °C and 580 °C, the material containing the iron oxide is kept within this range of temperature for a duration not exceeding 10 minutes, preferably 5 minutes. Immediately after the target temperature is reached, the material



(57) Zusammenfassung

Bei einem Verfahren zur Direktreduktion von teilchenförmigem eisenoxidhaltigem Material im Wirbelschichtverfahren wird Synthesegas als Reduktionsgas in mehrere für das Reduktionsgas in Serie hintereinander geschaltete Wirbelschichtzonen eingeleitet und das Reduktionsgas im Gegenstrom zu dem teilchenförmigen eisenoxidhaltigen Material von Wirbelschichtzone zu Wirbelschichtzone geführt. Zur Absenkung der Betriebskosten, insbesondere des Energiebedarfes, wird in der ersten Wirbelschichtzone eine Temperatur des eisenoxidhaltigen Materials entweder unter 400 °C, vorzugsweise unter 350 °C, oder über 580 °C, vorzugsweise bei etwa 650 °C, oder eine Temperatur im Bereich von 400 °C bis 580 °C eingestellt, wobei bei einer Temperatureinstellung auf unter 400 °C der Temperaturbereich zwischen 400 °C und 580 °C in der in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials der ersten Wirbelschichtzone nachgeordneten Wirbelschichtzone innerhalb einer Zeitspanne von 10 Minuten, vorzugsweise innerhalb von 5 Minuten, durchschritten wird und wobei bei einer Temperatureinstellung auf über 580 °C der Temperaturbereich zwischen 400 °C und 580 °C innerhalb einer Zeitspanne von maximal 10 Minuten, vorzugsweise 5 Minuten, durchschritten wird, und wobei weiters bei einer Temperatureinstellung im Bereich von 400 °C bis 580 °C das eisenoxidhaltige Material in diesem Temperaturbereich maximal 10 Minuten, vorzugsweise 5 Minuten verweilt und unmittelbar nach Erreichen der gewünschten Temperatur in die nächstfolgende Wirbelschichtzone weitergeleitet wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren und Anlage zur Direktreduktion von teilchenförmigem eisenoxidhaltigem Material

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Direktreduktion von teilchenförmigem eisenoxidhaltigem Material im Wirbelschichtverfahren, wobei Synthesegas, wie reformiertes Erdgas, als Reduktionsgas in mehrere für das Reduktionsgas in Serie hintereinander geschaltete Wirbelschichtzonen eingeleitet wird und im Gegenstrom zu dem teilchenförmigen eisenoxidhaltigen Material von Wirbelschichtzone zu Wirbelschichtzone geführt wird, und wobei in der in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials ersten Wirbelschichtzone eine Erhitzung des eisenoxidhaltigen Materials und in der bzw. den weiteren Wirbelschichtzone(n) die Direktreduktion durchgeführt wird, sowie eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

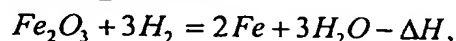
Ein Verfahren dieser Art ist aus der US-A - 5,082,251, der WO-A - 92/02458 und der EP-A - 0 571 358 bekannt. Gemäß der US-A - 5,082,251 wird eisenreiches Feinerz in einem System von in Serie angeordneten Wirbelschichtreaktoren mit Hilfe von Reduktionsgas unter erhöhtem Druck reduziert. Das so erzeugte Eisenpulver wird anschließend einer Heiß- oder Kaltbrikettierung unterworfen.

Das Reduktionsgas wird durch katalytische Reformierung von entschwefeltem und vorgewärmtem Erdgas mit überhitztem Wasserdampf in einem konventionellen Reformierofen erzeugt. Das reformierte Gas wird anschließend in einem Wärmetauscher gekühlt und nachfolgend wird durch CO-Konvertierung mit Hilfe eines Eisenoxid-Katalysators der H₂-Anteil im Reduktionsgas erhöht. Anschließend wird das dabei entstehende sowie das vom Reformier stammende CO₂ in einem CO₂-Wäscher entfernt.

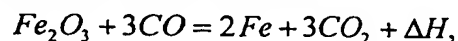
Dieses Gas wird mit dem nur teilweise verbrauchten Reduktionsgas (Topgas) vermischt, erhitzt und in drei Stufen (drei Wirbelschichtreaktoren) im Gegenstrom das Feinerz reduziert.

Der Fluß des Erzes beginnt mit einer Trocknung und einer anschließenden Siebung. Sodann gelangt das Erz in einen Vorwärmreaktor, in dem Erdgas verbrannt wird. In drei folgenden Reaktoren wird das Feinerz unter erhöhtem Druck reduziert.

Aus der EP-A - 0 571 358 ist es bekannt, die Reduktion von Feinerz nicht ausschließlich über die stark endotherme Reaktion mit H₂ gemäß



sondern zusätzlich über die Reaktion mit CO, gemäß



die exotherm ist, durchzuführen. Hierdurch gelingt es, die Betriebskosten, insbesondere die Energiekosten, beträchtlich zu senken.

Gemäß dem Stand der Technik kommt es bei der Direktreduktion aufgrund der Kinetik der bekannten Verfahren zur Magnetitbildung, u.zw. in einer stetig von außen nach innen wachsenden Schicht, die sich auf jedem Partikel bzw. Korn des eisenoxidhaltigen Materials bildet. Es hat sich in der Praxis gezeigt, daß die Magnetitbildung für die Direktreduktion mit Reduktionsgas hemmend ist. So gelingt es nur mehr mit erhöhtem Aufwand, d.h. Erhöhung des Reduktionsgasverbrauches, eine mehr oder weniger vollständige Reduktion des eingesetzten eisenoxidhaltigen Materials zu erzielen. Insbesondere ist es hierzu notwendig, auch in den erstangeordneten Wirbelschichtzonen Reduktionsgas mit hohem Reduktionspotential zur Verfügung zu stellen.

Die Erfindung bezweckt die Vermeidung dieser Nachteile und Schwierigkeiten und stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art dahingehend weiterzubilden, daß der Energiebedarf gesenkt wird, indem das chemische Potential des Reduktionsgases vollständig ausgenutzt wird. Insbesondere sollen die Betriebskosten beträchtlich gesenkt werden, indem das Reduktionsgas sowohl hinsichtlich seines Reduktionspotentials als auch hinsichtlich seiner fühlbaren Wärme optimal genutzt wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst,

- daß in der ersten Wirbelschichtzone eine Temperatur des eisenoxidhaltigen Materials entweder unter 400° C, vorzugsweise unter 350° C,
- oder über 580° C, vorzugsweise bei etwa 650° C,
- oder eine Temperatur im Bereich von 400 bis 580° C eingestellt wird,
- wobei bei einer Temperatureinstellung auf unter 400° C der Temperaturbereich zwischen 400° C und 580° C in der in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials der ersten Wirbelschichtzone nachgeordneten Wirbelschichtzone innerhalb einer Zeitspanne von 10 Minuten, vorzugsweise innerhalb von 5 Minuten, durchschritten wird, und
- wobei bei einer Temperatureinstellung auf über 580° C der Temperaturbereich zwischen 400° C und 580° C innerhalb einer Zeitspanne von maximal 10 Minuten, vorzugsweise 5 Minuten durchschritten wird, und
- wobei weiters bei einer Temperatureinstellung im Bereich von 400° C bis 580° C das eisenoxidhaltige Material in diesem Temperaturbereich maximal 10 Minuten, vorzugsweise 5 Minuten verweilt und unmittelbar nach Erreichen der gewünschten Temperatur in die nächstfolgende Wirbelschichtzone weitergeleitet wird.

Durch diese Maßnahmen gelingt es, die Magnetitschichtenbildung wirkungsvoll zu vermeiden bzw. auf ein erträgliches Maß zu reduzieren. Die Ausbildung einer Magnetitschicht erfolgt nämlich sehr rasch, u.zw. umso schneller je näher die Temperatur des eisenoxidhaltigen Materials bei der Grenztemperatur von etwa 580°C liegt. Ein an der Oberfläche eines Partikels aus eisenoxidhaltigem Material bzw. eines Erzkornes ausgebildeter Magnetit ist dichter als das Erz selbst und erhöht somit den Diffusionswiderstand der Grenzfläche zwischen Reduktionsgas und Eisenerz. Dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit verringert. Laut Baur-Glaessner-Diagramm geschieht diese Ausbildung einer dichten Magnetitschicht auf der Oberfläche eines Eisenerzkornes vorwiegend bis zu einer Temperatur des Eisenerzes von 580°C. Bei einer Temperatur des Eisenerzes unter 400°C ist wiederum die Magnetitbildung verlangsamt und daher werden weniger rasch dichte Magnetitschichten ausgebildet.

Die Reaktionskinetik der Magnetitbildung wird durch die Zusammensetzung des Gases und des Feststoffes beeinflusst. Die Moleküle des Reduktionsgases müssen aus dem äußeren Gasstrom durch die adhärierende Gasgrenzschicht und durch die Makro- und Mikroporen zum Reaktionsort gelangen. Dort läuft der Sauerstoffabbau ab. Das oxidierte Gas gelangt auf dem gleichen Weg zurück. Das Erzkorn wird somit von außen nach innen reduziert. Dabei nimmt die Porosität zu, da der ausgebaute Sauerstoff Hohlräume hinterläßt und das ursprüngliche Volumen des Erzkornes kaum schrumpft. Die Reaktionsfront wandert von außen nach innen in das Erzkorn hinein. Die Konzentration des Reduktionsgases nimmt bei dichten Schichten von außen nach innen ab. Das Gas diffundiert zuerst von außen durch die bereits reduzierte Schale bis zur Reaktionsfront, wo es sich umsetzt und dann als Reaktionsprodukt zurückdiffundiert. Bei porösen Oberflächen läuft innerhalb der Reaktionsfront die Phasengrenzreaktion an den Wänden der Poren ab, während das Gas zugleich auch innerhalb diffundieren kann. Bei dichten Magnetitschichten an der Oberfläche des Erzkornes wird die Reaktionskinetik dadurch gehemmt, weil das Reduktionsgas an der Diffusion durch eben diese Schicht behindert wird und somit der Stoffaustausch des Reduktionsgases nicht wie bei porösen Erzkörnern erfolgen kann.

Die Grundidee der Erfindung ist darin zu sehen, den Übergang der Temperatur des eisenoxidhaltigen Materials beim Erhitzen von 400 auf 580°C in möglichst kurzer Zeit zu bewerkstelligen sowie ein Halten in diesem kritischen Temperaturbereich zu vermeiden. Bei raschem Durchschreiten dieses Temperaturbereiches ist die Magnetitschichtbildung äußerst gering. Allenfalls kommt es zur Bildung von Wüstit, der für die Reduktion keinen Nachteil

aufweist. Hierdurch ergeben sich wesentlich verbesserte Reduktionsbedingungen für die in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials erste Wirbelschichtzone.

Vorteilhaft wird in jedem Fall unmittelbar nach Erreichen der gewünschten Temperatur das eisenoxidhaltige Material der nachgeordneten Wirbelschichtzone überführt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird der Temperaturbereich zwischen 400°C und 580°C unter Vermeidung einer Haltezeit durchschritten und beträgt der durchschnittliche Temperaturgradient innerhalb des Bereiches zwischen 400°C und 580°C mindestens 20°C/min, vorzugsweise 40°C/min.

Wird in dieser ersten Wirbelschichtzone lediglich eine Temperatur von unter 400°C eingestellt, wird der Temperaturbereich zwischen 400 und 580°C in der in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials zweiten Wirbelschichtzone durchlaufen, was dort mit wesentlich größerer Geschwindigkeit vor sich geht, als es unter Normalbedingungen in der ersten Wirbelschichtzone stattfinden könnte, da in der zweiten Wirbelschichtzone die Temperatur des Reduktionsgases noch wesentlich höher ist und weiters auch das Reduktionspotential höher ist. Letzteres behindert bzw. vermindert ebenfalls die Magnetitbildung. In diesem Fall erfolgt die rasche Durchschreitung des kritischen Temperaturbereiches in der zweiten Wirbelschichtzone ebenfalls in einer unterkritischen Zeitspanne.

Soll der kritische Temperaturbereich erst in der zweiten Wirbelschichtzone durchschritten werden, so stehen hierfür einige Varianten zur Verfügung:

So kann dies beispielsweise dadurch erreicht werden, daß das der ersten Wirbelschichtzone zugeführte Reduktionsgas vor Einleiten in die erste Wirbelschichtzone einer Abkühlung unterzogen wird.

Eine wirkungsvolle Temperatureinstellung auf unter 400°C in der ersten Wirbelschichtzone kann auch dadurch erzielt werden, daß das aus der ersten Wirbelschichtzone in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials nachgeordneten Wirbelschichtzone austretende Reduktionsgas nur zum Teil in die erste Wirbelschichtzone eingeleitet wird und das aus der ersten Wirbelschichtzone austretende Reduktionsgas zumindest teilweise in die erste Wirbelschichtzone rezirkuliert wird.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden das eisenoxidhaltige Material und das Gas in der ersten Wirbelschichtzone indirekt gekühlt, vorzugsweise mittels Luft oder Wasser.

Es ist auch möglich, das eisenoxidhaltige Material und das Gas in der ersten Wirbelschichtzone direkt zu kühlen, vorzugsweise durch Eindüsen von Wasser und/oder Wasserdampf.

Nach einer besonders einfach durchzuführenden Variante wird ein Unterschreiten der kritischen Temperatur in der ersten Wirbelschichtzone dadurch sichergestellt, daß das eisenoxidhaltige Material in der ersten Wirbelschichtzone kürzer verweilt als in den in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials nachgeordneten Wirbelschichtzonen.

Um den kritischen Temperaturbereich in der ersten Wirbelschichtzone möglichst rasch zu durchschreiten, also beispielsweise innerhalb einer Zeitspanne von maximal 5 Minuten, stehen ebenfalls einige Varianten zur Verfügung:

Dies kann dadurch erzielt werden, daß das der ersten Wirbelschichtzone zugeführte Reduktionsgas vor Einleiten in die erste Wirbelschichtzone als Gesamt- oder Teilstrom erhitzt wird, vorzugsweise indirekt mittels eines Rauchgases.

Nach einer bevorzugten Variante wird die Erfindung dadurch verwirklicht, daß in die erste Wirbelschichtzone die Gesamtmenge oder nur eine Teilmenge des aus der der ersten Wirbelschichtzone in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials nachgeordneten Wirbelschichtzone austretenden Reduktionsgases und zumindest eine Teilmenge eines frischen, vorzugsweise unverbrauchten Reduktionsgases zugeführt wird.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß dem der ersten und/oder nachfolgenden Wirbelschichtzone zugeführten Reduktionsgas vor Eintritt desselben in die erste Wirbelschichtzone Sauerstoff oder ein sauerstoffhaltiges Gas unter Bewirken einer Teilverbrennung des Reduktionsgases zugeführt wird.

Eine weitere Variante ist dadurch gekennzeichnet, daß in die erste und/oder nachfolgende Wirbelschichtzone Sauerstoff oder ein sauerstoffhaltiges Gas unter Bewirken einer Teilverbrennung des Reduktionsgases eingeleitet wird.

Der kritische Temperaturbereich kann auch dadurch schnell durchschritten werden, daß das in die erste Wirbelschichtzone eingesetzte eisenoxidhaltige Material im vorgewärmten Zustand, vorzugsweise im hochvorgewärmten Zustand, eingesetzt wird, insbesondere mit einer Temperatur im Bereich über 250°C.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß das eisenoxidhaltige Material und das Gas in der ersten Wirbelschichtzone indirekt erhitzt wird, vorzugsweise mittels eines Heißgases oder mittels eines Rauchgases oder durch Verbrennen eines Brenngases.

Selbstverständlich kann das erfindungsgemäße Ziel auch dadurch erreicht werden, daß zwei oder mehrere der oben angegebenen Varianten miteinander kombiniert zur Anwendung gelangen.

Eine erfindungsgemäße Anlage zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren mit mehreren in Serie hintereinander geschalteten Wirbelschichtreaktoren zur Aufnahme eisenoxidhaltigen Materials, wobei das eisenoxidhaltige Material von Wirbelschichtreaktor zu Wirbelschichtreaktor über Förderleitungen in einer Richtung und das Reduktionsgas von Wirbelschichtreaktor zu Wirbelschichtreaktor über Verbindungsleitungen in die entgegengesetzte Richtung geführt ist, ist dadurch gekennzeichnet, daß im in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials ersten Wirbelschichtreaktor ein Rekuperator vorgesehen ist.

Anlagen zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet. Solche Anlagen sind zum Teil an sich bekannt, beispielsweise aus der EP-A - 0 571 358 (Einstellung einer erhöhten Temperatur im ersten Reduktionsreaktor). Weiters ist aus der US-A - 3,205,066 eine Teilverbrennung mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigem Gas in einem Wirbelbett, aus der US-A - 3,982,901 und der US-A - 3,983,927 der Einbau von Wärmetauschern in Wirbelbettreaktoren und aus der EP-A - 0 345 467 das Vorsehen von Mantelstrahl-Heizrohren in Wirbelschichtreaktoren an sich bekannt.

Die Erfindung ist nachfolgend anhand der Zeichnung näher erläutert, wobei Fig. 1 ein Verfahrensschema nach einer bevorzugten Ausführungsform zeigt, gemäß der in der ersten Wirbelschichtzone eine Temperatur des eisenoxidhaltigen Materials unter 400°C eingehalten wird. Die Fig. 2 bis 4 zeigen ein Detail des in der Fig. 1 dargestellten Verfahrensschemas in jeweils abgeänderter Ausführungsform, wobei auch gemäß diesen Ausführungsformen eine Maximaltemperatur von 400°C in der ersten Wirbelschichtzone eingestellt wird. Die in den Fig. 5 bis 8 dargestellten Varianten zeigen analog zu den Fig. 2 bis 4 verschiedene Ausführungsformen des Verfahrensschemas nach Fig. 1 im Detail, wobei jedoch in der in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials ersten Wirbelschichtzone eine Temperatur von über 580°C eingestellt wird. In Fig. 9 ist das Baur-Glaessner-Diagramm veranschaulicht, wobei der Reduktionsverlauf ohne und mit Beeinflussung des Temperaturniveaus in der ersten

Wirbelschichtzone eingezeichnet ist. Fig. 10 veranschaulicht verschiedene erfindungsgemäße Verfahrensweisen für die Aufheizung in der ersten Wirbelschichtzone.

Die erfindungsgemäße Anlage gemäß Fig. 1 weist vier in Serie hintereinander geschaltete Wirbelschichtreaktoren 1 bis 4 auf, wobei eisenoxidhaltiges Material, wie Feinerz, über eine Erzzuleitung 5 dem ersten Wirbelschichtreaktor 1 zugeleitet wird, in dem eine Aufheizung auf eine vorbestimmte Temperatur (bzw. gegebenenfalls eine Vorreduktion) stattfindet, wie später noch genauer ausgeführt wird. Anschließend wird das Feinerz von Wirbelschichtreaktor zu Wirbelschichtreaktor über Förderleitungen 6 geleitet, wobei sich innerhalb der Wirbelschichtreaktoren 1 bis 4 jeweils Wirbelschichtzonen ausbilden. Das fertig reduzierte Material (Eisenschwamm) wird in einer Brikettieranlage 7 heißbrikettiert. Erforderlichenfalls wird das reduzierte Eisen während der Brikettierung vor einer Reoxidation durch ein nicht dargestelltes Inertgas-System geschützt.

Vor Einleitung des Feinerzes in den ersten Wirbelschichtreaktor 1 wird es einer Erzvorbereitung, wie einer Trocknung und einem Sieben, unterzogen, die nicht näher dargestellt ist.

Reduktionsgas wird im Gegenstrom zum Erzdurchfluß von Wirbelschichtreaktor 4 zu Wirbelschichtreaktor 3 bis 1 geführt und als Topgas über eine Topgas-Ableitung 8 aus dem in Gasströmungsrichtung letzten Wirbelschichtreaktor 1 abgeleitet und in einem Naßwäscher 9 gekühlt und gewaschen.

Die Herstellung des Reduktionsgases erfolgt durch Reformieren von über die Leitung 11 zugeführtem und in einer Entschwefelungsanlage 12 entschwefeltem Erdgas in einem Reformer 10. Das aus Erdgas und Dampf gebildete, den Reformer 10 verlassende Gas besteht im wesentlichen aus H_2 , CO , CH_4 , H_2O und CO_2 . Dieses reformierte Erdgas wird über die Reformgasleitung 13 einem oder mehreren Wärmetauschern 14 zugeleitet, in denen es auf 80 bis $150^{\circ}C$ abgekühlt wird, wodurch Wasser aus dem Gas auskondensiert wird.

Die Reformgasleitung 13 mündet in die Topgas-Ableitung 8, nachdem das Topgas mittels eines Kompressors 15 verdichtet wurde. Das sich so bildende Mischgas wird durch einen CO_2 -Wäscher 16 hindurchgeschickt und von CO_2 sowie von H_2S befreit. Es steht nunmehr als Reduktionsgas zur Verfügung. Dieses Reduktionsgas wird über eine Reduktionsgaszuleitung 17 in einem dem CO_2 -Wäscher 16 nachgeordneten Gaserhitzer 18 auf eine Reduktionsgastemperatur von etwa $800^{\circ}C$ erhitzt und dem in Gasdurchflußrichtung ersten Wirbelschichtreaktor 4 zugeführt, wo es mit den Feinerzen zur Erzeugung von

direktreduziertem Eisen reagiert. Die Wirbelschichtreaktoren 4 bis 1 sind in Serie geschaltet; das Reduktionsgas gelangt über die Verbindungsleitungen 19 von Wirbelschichtreaktor zu Wirbelschichtreaktor. Die Anzahl der Wirbelschichtreaktoren richtet sich nach dem Gegebenheiten, wie den Eigenschaften des Reduktionsgases, dem gewünschten Reduktionsgradienten etc.

Ein Teil des Topgases wird aus dem Gas-Kreislauf 8, 17, 19 ausgeschleust, um eine Anreicherung von Inertgasen, wie N_2 , zu vermeiden. Das ausgeschleuste Topgas wird über eine Zweigleitung 20 dem Gaserhitzer 18 zur Erwärmung des Reduktionsgases zugeführt und dort verbrannt. Eventuell fehlende Energie wird durch Erdgas, welches über die Zuleitung 21 zugeführt wird, ergänzt.

Die fühlbare Wärme des aus dem Reformer 10 austretenden reformierten Erdgases sowie der Reformerrauchgase wird in einem Rekuperator 22 genutzt, um das Erdgas nach Durchlauf durch die Entschwefelungsanlage 12 vorzuwärmen, den für die Reformierung benötigten Dampf zu erzeugen sowie die dem Gaserhitzer 18 über die Leitung 23 zugeführte Verbrennungsluft sowie gegebenenfalls auch das Reduktionsgas vorzuwärmen. Die dem Reformer 10 über die Leitung 24 zugeführte Verbrennungsluft wird ebenfalls vorgewärmt.

Zur Vermeidung bzw. Minimierung einer Magnetitbildung wird gemäß den in den Fig. 1 bis 4 dargestellten Ausführungsformen im Wirbelschichtreaktor 1 eine Temperatur von über 400°C vermieden. Dies geschieht gemäß Fig. 1 durch einen im Wirbelschichtreaktor 1 eingebauten Wärmetauscher 25, der im Inneren des Wirbelschichtreaktors 1 angeordnete Kühlschlangen 26 od.dgl. aufweist. Diese werden von Wasser durchströmt, das zu Dampf umgewandelt wird. Als Kühlmedium kann auch Wasserdampf verwendet werden, der an anderer Stelle des Prozesses verwertet werden kann. Anstelle der Kühlschlangen könnten auch Tauchheizflächen in den Wirbelschichtreaktor 1 eingesetzt werden.

Durch diese Maßnahme gelingt es, daß das aus dem Wirbelschichtreaktor 2 austretende und bereits teilverbrauchte Reduktionsgas so weit gekühlt wird, daß das im Wirbelschichtreaktor 1 enthaltene Erz nicht auf über 400°C aufgewärmt wird. Die Aufwärmung über 400°C bis auf die gewünschte Reduktionstemperatur erfolgt im Wirbelschichtreaktor 2, in dem das aus dem Wirbelschichtreaktor 3 stammende Reduktionsgas das Erz in sehr kurzer Zeit auf über 580°C erhitzt. Die Aufheizung erfolgt so rasch, daß eine Magnetitbildung möglichst verhindert wird.

Eine Temperaturniedrigung im Wirbelschichtreaktor 1 kann auch durch direkte Kühlung mit Wasser und/oder Wasserdampf erzielt werden. Dies ist in Fig. 2 veranschaulicht. Wasser bzw.

Wasserdampf wird über die Leitung 27 entweder direkt in den Wirbelschichtreaktor 1 und/oder über die Leitung 28 in die Verbindungsleitung 19, die zu diesem Wirbelschichtreaktor 1 führt, eingespeist. Das Einbringen dieser Medien bringt vom Energieverbrauch her gesehen keine Nachteile, da das Topgas, das aus dem Wirbelschichtreaktor 1 über die Topgas-Ableitung 8 austritt, ohnehin durch einen Wäscher 9 geleitet wird und in diesem die Restkühlung, die im Wirbelschichtreaktor 1 nicht stattfindet, vorgenommen werden muß.

Gemäß Fig. 3 erfolgt das Kühlen der Wirbelschichtzone im Wirbelschichtreaktor 1 dadurch, daß in der Verbindungsleitung 19 vom Wirbelschichtreaktor 2 zum Wirbelschichtreaktor 1 ein rekuperativer Wärmetauscher 29 vorgesehen ist, der mit Wasser, Luft od.dgl. zur Abkühlung des in den Wirbelschichtreaktor 1 eingebrachten Reduktionsgases dient. Eine Kühlung könnte auch durch Direkteindüsen von Wasser und/oder Wasserdampf erfolgen.

Gemäß Fig. 4 erfolgt das Einstellen der Maximaltemperatur von 400°C im Wirbelschichtreaktor 1 dadurch, daß ein Teil des aus dem Wirbelschichtreaktor 2 austretenden Reduktionsgases direkt zum Topgas über eine Zweigleitung 30 geführt wird und nur der restliche Teil vermischt mit einem rezirkulierten, aus dem Wirbelschichtreaktor 1 austretenden Topgas in den Wirbelschichtreaktor 1 eingeleitet wird. Zu diesem Zweck zweigt von der aus dem Wirbelschichtreaktor 1 ausgehenden Topgas-Ableitung 8 eine Zweigleitung 31 ab, die in die Verbindungsleitung 19 mündet.

Man kann auch durch eine geringere Verweilzeit des Erzes im Wirbelschichtreaktor 1 eine geringere Aufheizung des Erzes erreichen, wodurch ebenfalls die Kinetik der Reduktion positiv beeinflusst wird. In der Praxis läßt sich dies durch eine Verkleinerung des ersten Wirbelschichtreaktors 1 erzielen.

Durch all diese Maßnahmen dient der Wirbelschichtreaktor 1 nicht mehr direkt als Reduktionszone, sondern in erster Linie als Aufheizzone.

Gemäß den in den Fig. 5, 6, 7 und 8 dargestellten Varianten wird im ersten Wirbelschichtreaktor eine Temperatur von über 580°C eingestellt, wobei der Temperaturbereich - und dies ist wesentlich für die Erfindung - zwischen 400 und 580°C in einer Zeitspanne von weniger als 5 Minuten durchschritten wird. Hierbei handelt es sich nicht um eine Gastemperatur, sondern um die Temperatur des eingesetzten eisenoxidhaltigen Materials, d.h. des Feinerzes.

Gemäß der in Fig. 5 dargestellten Ausführungsform wird dies dadurch erzielt, daß zumindest ein Teil des bereits teilweise verbrauchten und aus dem Wirbelschichtreaktor 2 austretenden Reduktionsgases über einen rekuperativen Wärmetauscher 32 dem Wirbelschichtreaktor 1 zugeführt wird. Der Wärmetauscher wird vorzugsweise mit Rauchgas oder einem anderen Heißgas betrieben.

Gemäß der in Fig. 6 dargestellten Ausführungsform wird das in den Wirbelschichtreaktor 1 eingeleitete und aus dem Wirbelschichtreaktor 2 stammende Reduktionsgas mit einem frischen Reduktionsgas vermischt, so daß es eine wesentlich größere Temperatur aufweist. Das zugemischte frische Reduktionsgas wird über eine Zweigleitung 33, die von der Reduktionsgas-Zuleitung 17 abzweigt, dem Wirbelschichtreaktor 1 zugeführt. Da nun ein Teil des aus dem Wirbelschichtreaktor 2 austretenden Reduktionsgases durch das frische Reduktionsgas ersetzt wird, kann ein Teil des aus dem Wirbelschichtreaktor 2 austretenden Reduktionsgases über eine Zweigleitung 30 in die Topgas-Ableitung 8 eingeleitet werden. Es muß nicht unbedingt ein völlig frisches Reduktionsgas zugemischt werden, es genügt, wenn ein Reduktionsgas dem aus dem Wirbelschichtreaktor 2 austretenden Reduktionsgas beigemischt wird, das noch ein höheres Reduktionspotential aufweist.

Gemäß Fig. 7 ist im Wirbelschichtreaktor 1 ein rekuperativer Wärmetauscher 35 eingebaut, der von einem Heißgas, wie Rauchgas, durchströmt ist. In den Wärmetauscher kann auch ein Brenngas mit Luft oder einem anderen sauerstoffhaltigem Gas oder Sauerstoff eingebracht werden, wodurch es zu einer Verbrennung des Brenngases und damit zu einer starken Anhebung der Temperatur des im Wirbelschichtreaktor 1 eingesetzten Erzes innerhalb von kurzer Zeit in erfindungsgemäßer Art und Weise kommt. Der Rekuperator 35 dient dann als Brennkammer für einen in ihm eingesetzten Brenner. Das hierbei entstehende Rauchgas kann zur Erztrocknung oder zur Vorwärmung des Reduktionsgases verwendet werden. Ein Teilstrom des aus dem Wirbelschichtreaktor 2 austretenden Reduktionsgases wird über die Zweigleitung 30 in die Topgas-Ableitung 8 eingeleitet.

Gemäß der in Fig. 8 dargestellten Ausführungsvariante wird Luft oder ein anderes sauerstoffhaltiges Gas oder Sauerstoff dem System zugeführt, wodurch ebenfalls die Temperatur im Wirbelschichtreaktor 1 so weit angehoben werden kann, daß das Erz sich innerhalb von 5 Minuten von 400°C auf 580°C erhitzt. Die Zuführung des Sauerstoffes oder sauerstoffhaltigen Gases kann in die Verbindungsleitung 19 (Stelle B), die den Wirbelschichtreaktor 2 mit dem Wirbelschichtreaktor 1 verbindet, erfolgen. Es ist aber auch denkbar, diese Medien direkt in den Wirbelschichtreaktor 2 und/oder Wirbelschichtreaktor 1 (Stellen A und/oder D) oder auch in die den Wirbelschichtreaktor 3 mit dem

Wirbelschichtreaktor 2 verbindende Verbindungsleitung 19 (Stelle C) einströmen zu lassen. Es kommt hierdurch zu einer Teilverbrennung von Reduktionsgas und damit zu einer starken Erhöhung der Temperatur im Wirbelschichtreaktor 1 bzw. Wirbelschichtreaktor 2 oder in der Verbindungsleitung 19. Auch durch diese Maßnahmen gelingt es in relativ einfacher Art und Weise, den für die Magnetitbildung kritischen Temperaturbereich zwischen 400°C und 580°C, vorzugsweise den Bereich zwischen 350°C und 650°C, innerhalb der als kritisch erkannten Zeitspanne von 5 Minuten zu durchschreiten. Ein Teilstrom des aus dem Wirbelschichtreaktor 2 austretenden Reduktionsgases wird über die Zweigleitung 30 in die Topgas-Ableitung 8 eingeleitet.

Eine derartig schnelle Aufheizung des Eisenerzes im kritischen Temperaturbereich kann auch dadurch erzielt werden, daß in den ersten Wirbelschichtreaktor 1 ein bereits vorgewärmtes Feinerz - beispielsweise vorgewärmt auf eine Temperatur zwischen 250 und 400°C - durchgeführt wird.

Aus Fig. 9, dem Baur-Glaessner-Diagramm, ist zu erkennen, daß es bei einem Reduktionsprozeß ohne Beeinflussung des Temperaturniveaus im ersten Wirbelschichtreaktor zu einer Magnetitbildung kommt. Dieser Prozeß ist mit runden Punkten veranschaulicht. (Das Baur-Glaessner-Diagramm ist als thermodynamisches Diagramm zu verstehen und daher unabhängig von der Reaktionskinetik und somit auch von der Vorgeschichte der Reduktion.) Bei einer Temperaturerhöhung im Wirbelschichtreaktor 1 auf über 580°C - welcher Prozeß in Fig. 9 durch Quadrate veranschaulicht ist - wird eine Magnetitbildung nahezu zur Gänze vermieden. Eine Temperaturniedrigung im Wirbelschichtreaktor 1 ist in Fig. 9 durch Dreiecke veranschaulicht. Da der kritische Temperaturbereich in nachfolgender Wirbelschichtzone, also im Wirbelschichtreaktor 2, sehr schnell durchschritten wird, hält sich die Magnetitbildung in Grenzen, und es kommt zu keiner Beeinträchtigung des Reduktionsprozesses in den Reduktionsstufen.

Aus Fig. 10, einem Diagramm, das auf der Ordinate die Temperatur und auf der Abszisse die Zeit aufgetragen hat, ist in schematischer Darstellung der Temperaturverlauf für drei Varianten der Betriebsweise des Wirbelschichtreaktors 1 veranschaulicht. Gemäß Variante I, die durch die mit voller Linie ausgezogene Kurve veranschaulicht ist, wird im Wirbelschichtreaktor 1 eine Temperatur von knapp unter 400°C eingestellt. Es ist zu ersehen, daß der kritische Temperaturbereich zwischen 400 und 580°C, der durch ein Feld mit Schraffen in Fig. 10 angemerkt ist, nicht tangiert wird.

Bei einer Temperatur von knapp unter 400°C geht die Magnetitbildung nur so langsam vor sich, daß eine allfällige Magnetitschicht an den Erzkörnern keine die weitere Reduktion behindernde Schicht darstellt. Die weitere Reduktion ist durch den an den Kurvenzug I anschließenden Kurvenzug, der mit IV bezeichnet ist und die Aufheizung des eisenoxidhaltigen Materials bzw. der Erzkörner im Wirbelschichtreaktor 2 veranschaulicht, dargestellt. Es ist zu ersehen, daß der kritische Temperaturbereich zwischen 400 und 580°C im Wirbelschichtreaktor 2 sehr schnell durchschritten wird, da in diesem Wirbelschichtreaktor 2 das Reduktionsgas sehr heiß und sehr reaktionsfreudig ist. Die Zeitdauer, in der sich Magnetit bilden kann, ist, obwohl die Magnetitbildung in diesem Temperaturbereich sehr schnell vor sich geht, zu kurz, um eine die Reduktion behindernde Schicht entstehen zu lassen.

Der Kurvenzug Variante II - mit strichlierter Linie veranschaulicht - gibt die Temperaturverhältnisse wieder, wenn im ersten Wirbelschichtreaktor 1 eine Temperatur von über 580°C eingestellt wird. Auch hier wird der kritische Temperaturbereich zwischen 400 und 580°C sehr schnell durchschritten und die Zeitspanne zur Bildung einer Magnetitschicht an den Erzkörnern ist zu gering, als daß hierdurch eine störende Behinderung der Reduktion bewirkt werden könnte.

Der Kurvenzug Variante III - mit strichpunktierter Linie veranschaulicht - gibt jene Aufheizung wieder, wenn im Wirbelschichtreaktor 1 eine Temperatur innerhalb des kritischen Bereiches, also zwischen 400 und 580°C, eingestellt wird. In diesem Fall ist es wichtig, daß die Aufheizung besonders schnell vor sich geht, um die Zeitdauer, die das eisenoxidhaltige Material bzw. die Erzkörner in diesem Temperaturbereich verbringen, möglichst kurz zu halten. Wesentlich ist hierbei noch, daß unmittelbar nach Erreichen der für den Wirbelschichtreaktor 1 gewünschten Temperatur das Material aus dem Wirbelschichtreaktor 1 ausgebracht und in den Wirbelschichtreaktor 2 überführt wird. Ein Halten im kritischen Temperaturbereich soll auf jeden Fall vermieden werden, da, wie bereits erwähnt, in diesem kritischen Temperaturbereich die Magnetitbildung sehr schnell vor sich geht und sich an den Erzkörnern eine dementsprechend dicke Magnetitschicht ausbilden könnte.

Die Magnetitbildung ist in dem Diagramm Fig. 10 ebenfalls veranschaulicht, u.zw. durch das in diesem Diagramm mit vertikalen Schraffen versehene Feld, wobei in Ordinateenrichtung der steigende Magnetitanteil in Abhängigkeit von der Zeitdauer zu ersehen ist.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Direktreduktion von teilchenförmigem eisenoxidhaltigem Material im Wirbelschichtverfahren, wobei Synthesegas, wie reformiertes Erdgas, als Reduktionsgas in mehrere für das Reduktionsgas in Serie hintereinander geschaltete Wirbelschichtzonen eingeleitet wird und im Gegenstrom zu dem teilchenförmigen eisenoxidhaltigen Material von Wirbelschichtzone zu Wirbelschichtzone geführt wird, und wobei in der in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials ersten Wirbelschichtzone eine Erhitzung des eisenoxidhaltigen Materials und in der bzw. den weiteren Wirbelschichtzone(n) die Direktreduktion durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet,
 - daß in der ersten Wirbelschichtzone eine Temperatur des eisenoxidhaltigen Materials entweder unter 400°C, vorzugsweise unter 350°C,
 - oder über 580°C, vorzugsweise bei etwa 650°C,
 - oder eine Temperatur im Bereich von 400 bis 580°C eingestellt wird,
 - wobei bei einer Temperatureinstellung auf unter 400°C der Temperaturbereich zwischen 400°C und 580°C in der in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials der ersten Wirbelschichtzone nachgeordneten Wirbelschichtzone innerhalb einer Zeitspanne von 10 Minuten, vorzugsweise innerhalb von 5 Minuten, durchschritten wird, und
 - wobei bei einer Temperatureinstellung auf über 580°C der Temperaturbereich zwischen 400°C und 580°C innerhalb einer Zeitspanne von maximal 10 Minuten, vorzugsweise 5 Minuten, durchschritten wird, und
 - wobei weiters bei einer Temperatureinstellung im Bereich von 400°C bis 580°C das eisenoxidhaltige Material in diesem Temperaturbereich maximal 10 Minuten, vorzugsweise 5 Minuten verweilt und unmittelbar nach Erreichen der gewünschten Temperatur in die nächstfolgende Wirbelschichtzone weitergeleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in jedem Fall unmittelbar nach Erreichen der gewünschten Temperatur das eisenoxidhaltige Material der nachgeordneten Wirbelschichtzone überführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Temperaturbereich zwischen 400°C und 580°C unter Vermeidung einer Haltezeit durchschritten wird und der durchschnittliche Temperaturgradient innerhalb des Bereiches zwischen 400°C und 580°C mindestens 20°C/min, vorzugsweise 40°C/min, beträgt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das der ersten Wirbelschichtzone zugeführte Reduktionsgas vor Einleiten in die erste Wirbelschichtzone einer Abkühlung unterzogen wird (Fig. 3).
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das aus der der ersten Wirbelschichtzone in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials nachgeordneten Wirbelschichtzone austretende Reduktionsgas nur zum Teil in die erste Wirbelschichtzone eingeleitet wird und das aus der ersten Wirbelschichtzone austretende Reduktionsgas zumindest teilweise in die erste Wirbelschichtzone rezirkuliert wird (Fig. 4).
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das eisenoxidhaltige Material und das Gas in der ersten Wirbelschichtzone indirekt gekühlt wird, vorzugsweise mittels Luft oder Wasser (Fig. 1).
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das eisenoxidhaltige Material und das Gas in der ersten Wirbelschichtzone direkt gekühlt wird, vorzugsweise durch Eindüsen von Wasser und/oder Wasserdampf (Fig. 2).
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das der ersten Wirbelschichtzone zugeführte Reduktionsgas vor Einleiten in die erste Wirbelschichtzone als Gesamt- oder Teilstrom erhitzt wird, vorzugsweise indirekt mittels eines Rauchgases (Fig. 5).
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß in die erste Wirbelschichtzone die Gesamtmenge oder nur eine Teilmenge des aus der der ersten Wirbelschichtzone in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials nachgeordneten Wirbelschichtzone austretenden Reduktionsgases und zumindest eine Teilmenge eines frischen, vorzugsweise unverbrauchten, Reduktionsgases zugeführt wird (Fig. 6).
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 und 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß dem der ersten und/oder nachfolgenden Wirbelschichtzone zugeführten Reduktionsgas vor Eintritt desselben in die erste Wirbelschichtzone Sauerstoff oder ein sauerstoffhaltiges Gas unter Bewirken einer Teilverbrennung des Reduktionsgases zugeführt wird (Fig. 8).

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 und 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in die erste und/oder nachfolgende Wirbelschichtzone Sauerstoff oder ein sauerstoffhaltiges Gas unter Bewirken einer Teilverbrennung des Reduktionsgases eingeleitet wird (Fig. 8).
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 und 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das in die erste Wirbelschichtzone eingesetzte eisenoxidhaltige Material im vorgewärmten Zustand, vorzugsweise im hochvorgewärmten Zustand, eingesetzt wird, insbesondere mit einer Temperatur über 250°C.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 und 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das eisenoxidhaltige Material und das Gas in der ersten Wirbelschichtzone indirekt erhitzt wird, vorzugsweise mittels eines Heißgases oder mittels eines Rauchgases oder durch Verbrennen eines Brenngases (Fig. 7).
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das eisenoxidhaltige Material in der ersten Wirbelschichtzone kürzer verweilt als in den in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials nachgeordneten Wirbelschichtzonen.
15. Anlage zur Durchführung eines Verfahrens nach Anspruch 6 oder 13, mit mehreren in Serie hintereinander geschalteten Wirbelschichtreaktoren (1 bis 4) zur Aufnahme eisenoxidhaltigen Materials, wobei das eisenoxidhaltige Material von Wirbelschichtreaktor (1) zu Wirbelschichtreaktor (2 bis 4) über Förderleitungen (6) in einer Richtung und das Reduktionsgas von Wirbelschichtreaktor (4) zu Wirbelschichtreaktor (3 bis 1) über Verbindungsleitungen (19) in die entgegengesetzte Richtung geführt ist, dadurch gekennzeichnet, daß im in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials ersten Wirbelschichtreaktor (1) ein Rekuperator (25, 35) vorgesehen ist (Fig. 1, 7).
16. Anlage nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Rekuperator (25) an eine Wasser- oder Wasserdampfleitung angeschlossen ist (Fig. 1).
17. Anlage nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Rekuperator an eine Heißgasleitung (35) angeschlossen ist (Fig. 7).
18. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Rekuperator an eine Rauchgasleitung angeschlossen ist (Fig. 7).

19. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 14, mit mehreren in Serie hintereinander geschalteten Wirbelschichtreaktoren (1 bis 4) zur Aufnahme eisenoxidhaltigen Materials, wobei das eisenoxidhaltige Material von Wirbelschichtreaktor (1) zu Wirbelschichtreaktor (2 bis 4) über Förderleitungen (6) in einer Richtung und das Reduktionsgas von Wirbelschichtreaktor (4) zu Wirbelschichtreaktor (3 bis 1) über Verbindungsleitungen (19) in die entgegengesetzte Richtung geführt ist, dadurch gekennzeichnet, daß in dem in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials ersten Wirbelschichtreaktor (1) ein gegenüber der Wirbelschichtzone in diesem Wirbelschichtreaktor abgekapselter Brenner eingebaut ist (Fig. 7).

20. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 4, mit mehreren in Serie hintereinander geschalteten Wirbelschichtreaktoren (1 bis 4) zur Aufnahme eisenoxidhaltigen Materials, wobei das eisenoxidhaltige Material von Wirbelschichtreaktor (1) zu Wirbelschichtreaktor (2 bis 4) über Förderleitungen (6) in einer Richtung und das Reduktionsgas von Wirbelschichtreaktor (4) zu Wirbelschichtreaktor (3 bis 1) über Verbindungsleitungen (19) in die entgegengesetzte Richtung geführt ist, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindungsleitung (19) zwischen dem in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials ersten Wirbelschichtreaktor (1) und zweiten Wirbelschichtreaktor (2) eine Kühleinrichtung (29) vorgesehen ist, vorzugsweise ein Rekuperator, der an ein Kühlmedium angeschlossen ist, vorzugsweise Luft oder Wasser (Fig. 3).

21. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 5, mit mehreren in Serie hintereinander geschalteten Wirbelschichtreaktoren (1 bis 4) zur Aufnahme eisenoxidhaltigen Materials, wobei das eisenoxidhaltige Material von Wirbelschichtreaktor (1) zu Wirbelschichtreaktor (2 bis 4) über Förderleitungen (6) in einer Richtung und das Reduktionsgas von Wirbelschichtreaktor (4) zu Wirbelschichtreaktor (3 bis 1) über Verbindungsleitungen (19) in die entgegengesetzte Richtung geführt ist, dadurch gekennzeichnet, daß von einer aus dem in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials ersten Wirbelschichtreaktor (1) Topgas abführenden Leitung (8) eine Zweigleitung (31) abzweigt, die mit diesem Wirbelschichtreaktor (1) leitungsmäßig verbunden ist, vorzugsweise in die in diesen Wirbelschichtreaktor mündende Verbindungsleitung (19) mündet (Fig. 4).

22. Anlage nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß von der den in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials ersten Wirbelschichtreaktor (1) mit dem diesem nachgeordneten Wirbelschichtreaktor (2) verbindenden Verbindungsleitung (19) eine Zweigleitung (30) in die Topgas-Ableitung (8) mündet (Fig. 4).

23. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 7, mit mehreren in Serie hintereinander geschalteten Wirbelschichtreaktoren (1 bis 4) zur Aufnahme eisenoxidhaltigen Materials, wobei das eisenoxidhaltige Material von Wirbelschichtreaktor (1) zu Wirbelschichtreaktor (2 bis 4) über Förderleitungen (6) in einer Richtung und das Reduktionsgas von Wirbelschichtreaktor (4) zu Wirbelschichtreaktor (3 bis 1) über Verbindungsleitungen (19) in die entgegengesetzte Richtung geführt ist, dadurch gekennzeichnet, daß eine ein Kühlmittel zuführende Leitung (27, 28) entweder direkt in den in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials ersten Wirbelschichtreaktor (1) mündet oder in die den ersten Wirbelschichtreaktor mit dem nachfolgenden Wirbelschichtreaktor verbindende Verbindungsleitung (19) mündet (Fig. 2).

24. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 8, mit mehreren in Serie hintereinander geschalteten Wirbelschichtreaktoren (1 bis 4) zur Aufnahme eisenoxidhaltigen Materials, wobei das eisenoxidhaltige Material von Wirbelschichtreaktor (1) zu Wirbelschichtreaktor (2 bis 4) über Förderleitungen (6) in einer Richtung und das Reduktionsgas von Wirbelschichtreaktor (4) zu Wirbelschichtreaktor (3 bis 1) über Verbindungsleitungen (19) in die entgegengesetzte Richtung geführt ist, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindungsleitung (19) zwischen dem in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials ersten Wirbelschichtreaktor (1) und zweiten Wirbelschichtreaktor (2) eine Heizeinrichtung (32), vorzugsweise ein an Rauchgas oder an Heizgas angeschlossener Rekuperator vorgesehen ist (Fig. 5).

25. Anlage nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß von der den ersten Wirbelschichtreaktor (1) mit dem nachgeordneten Wirbelschichtreaktor (2) verbindenden Verbindungsleitung (19) eine Zweigleitung (30) abzweigt, die in eine Abgas aus dem ersten Wirbelschichtreaktor (1) ableitende Topgas-Ableitung (8) mündet (Fig. 5).

26. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 9, mit mehreren in Serie hintereinander geschalteten Wirbelschichtreaktoren (1 bis 4) zur Aufnahme eisenoxidhaltigen Materials, wobei das eisenoxidhaltige Material von Wirbelschichtreaktor (1) zu Wirbelschichtreaktor (2 bis 4) über Förderleitungen (6) in einer Richtung und das Reduktionsgas von Wirbelschichtreaktor (4) zu Wirbelschichtreaktor (3 bis 1) über Verbindungsleitungen (19) in die entgegengesetzte Richtung geführt ist, dadurch gekennzeichnet, daß in den in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials ersten Wirbelschichtreaktor (1) zusätzlich zur Verbindungsleitung (19) eine frisches Reduktionsgas zuführende Leitung direkt oder indirekt über die Verbindungsleitung (19) mündet (Fig. 6).

27. Anlage nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß von der den ersten Wirbelschichtreaktor (1) mit dem nachgeordneten Wirbelschichtreaktor (2) verbindenden Verbindungsleitung (19) eine Zweigleitung (30) abzweigt, die in eine Abgas aus dem ersten Wirbelschichtreaktor ableitende Topgas-Ableitung (8) mündet (Fig. 6).
28. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 10, mit mehreren in Serie hintereinander geschalteten Wirbelschichtreaktoren (1 bis 4) zur Aufnahme eisenoxidhaltigen Materials, wobei das eisenoxidhaltige Material von Wirbelschichtreaktor (1) zu Wirbelschichtreaktor (2 bis 4) über Förderleitungen (6) in einer Richtung und das Reduktionsgas von Wirbelschichtreaktor (4) zu Wirbelschichtreaktor (3 bis 1) über Verbindungsleitungen (19) in die entgegengesetzte Richtung geführt ist, dadurch gekennzeichnet, daß in eine der Verbindungsleitungen (19) und/oder in den in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials zweiten Wirbelschichtreaktor (2) eine ein sauerstoffhaltiges Gas oder Sauerstoff zuführende Leitung mündet (bei B, C, D) (Fig. 8).
29. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 11, mit mehreren in Serie hintereinander geschalteten Wirbelschichtreaktoren (1 bis 4) zur Aufnahme eisenoxidhaltigen Materials, wobei das eisenoxidhaltige Material von Wirbelschichtreaktor (1) zu Wirbelschichtreaktor (2 bis 4) über Förderleitungen (6) in einer Richtung und das Reduktionsgas von Wirbelschichtreaktor (4) zu Wirbelschichtreaktor (3 bis 1) über Verbindungsleitungen (19) in die entgegengesetzte Richtung geführt ist, dadurch gekennzeichnet, daß in den in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials ersten Wirbelschichtreaktor (1) eine ein sauerstoffhaltiges Gas oder Sauerstoff zuführende Leitung mündet (bei A) (Fig. 8).
30. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 12, mit mehreren in Serie hintereinander geschalteten Wirbelschichtreaktoren (1 bis 4) zur Aufnahme eisenoxidhaltigen Materials, wobei das eisenoxidhaltige Material von Wirbelschichtreaktor (1) zu Wirbelschichtreaktor (2 bis 4) über Förderleitungen (6) in einer Richtung und das Reduktionsgas von Wirbelschichtreaktor (4) zu Wirbelschichtreaktor (3 bis 1) über Verbindungsleitungen (19) in die entgegengesetzte Richtung geführt ist, dadurch gekennzeichnet, daß dem in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials ersten Wirbelschichtreaktor (1) eine Vorwärmanrichtung zur Vorwärmung des eisenoxidhaltigen Material vorgeordnet ist.
31. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 12, mit mehreren in Serie hintereinander geschalteten Wirbelschichtreaktoren (1 bis 4) zur Aufnahme eisenoxidhaltigen

Materials, wobei das eisenoxidhaltige Material von Wirbelschichtreaktor (1) zu Wirbelschichtreaktor (2 bis 4) über Förderleitungen (6) in einer Richtung und das Reduktionsgas von Wirbelschichtreaktor (4) zu Wirbelschichtreaktor (3 bis 1) über Verbindungsleitungen (19) in die entgegengesetzte Richtung geführt ist, dadurch gekennzeichnet, daß der in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials erste Wirbelschichtreaktor (1) ein kleineres Innenvolumen aufweist als die in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials nachgeordneten Wirbelschichtreaktoren (2 bis 4).

32. Anlage nach einem oder mehreren der Ansprüche 28 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß von der den ersten Wirbelschichtreaktor (1) mit dem nachgeordneten Wirbelschichtreaktor (2) verbindenden Verbindungsleitung (19) eine Zweigleitung (30) abzweigt, die in eine Abgas aus dem ersten Wirbelschichtreaktor ableitende Topgas-Ableitung (8) mündet (Fig. 4 bis 8).

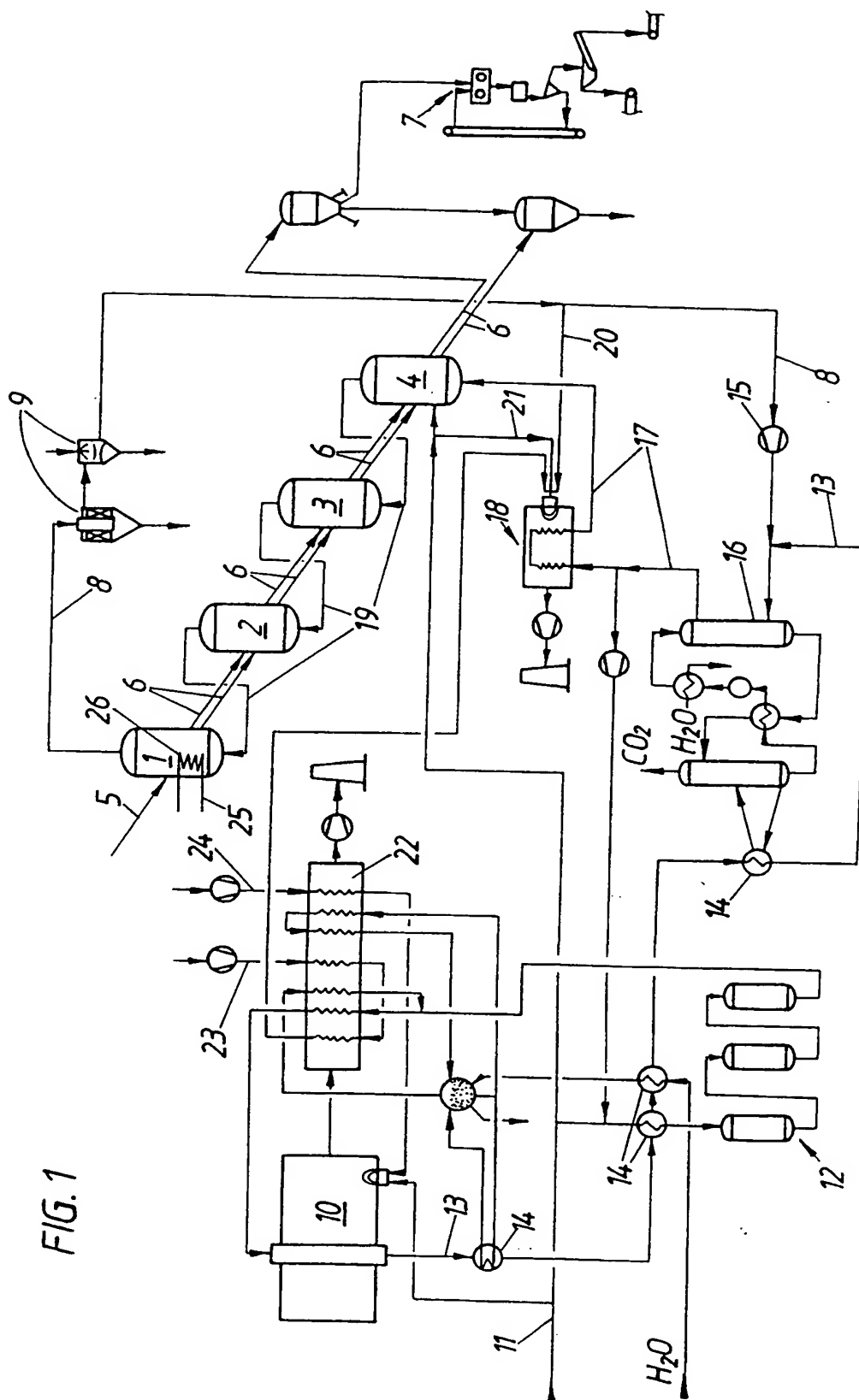
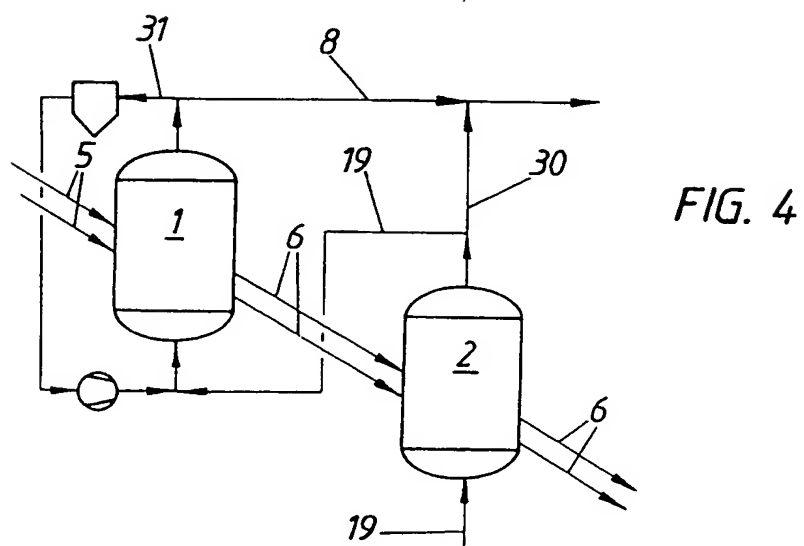
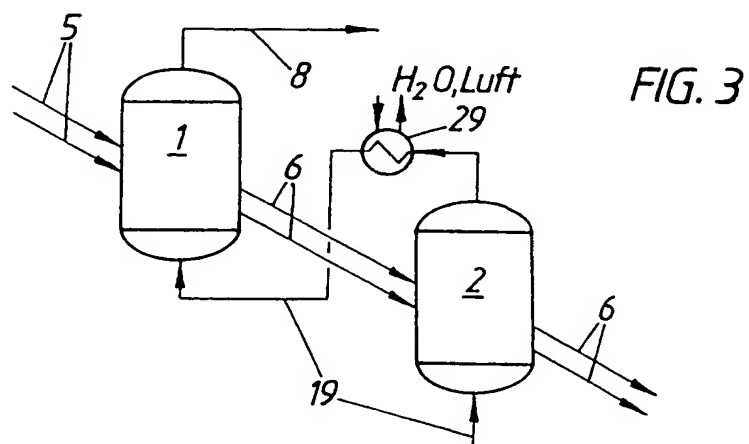
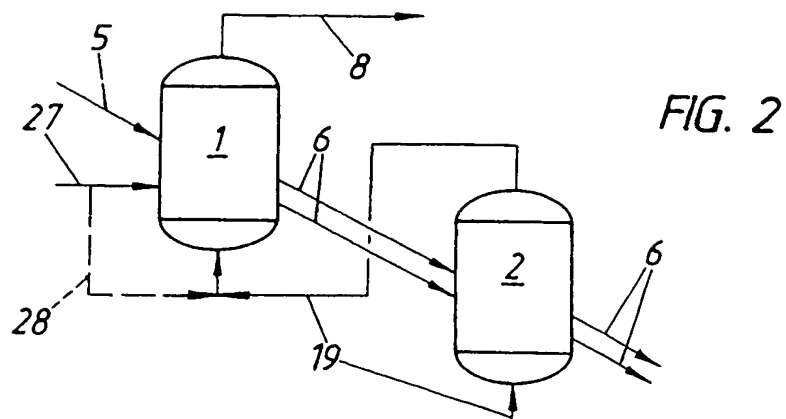


FIG. 1



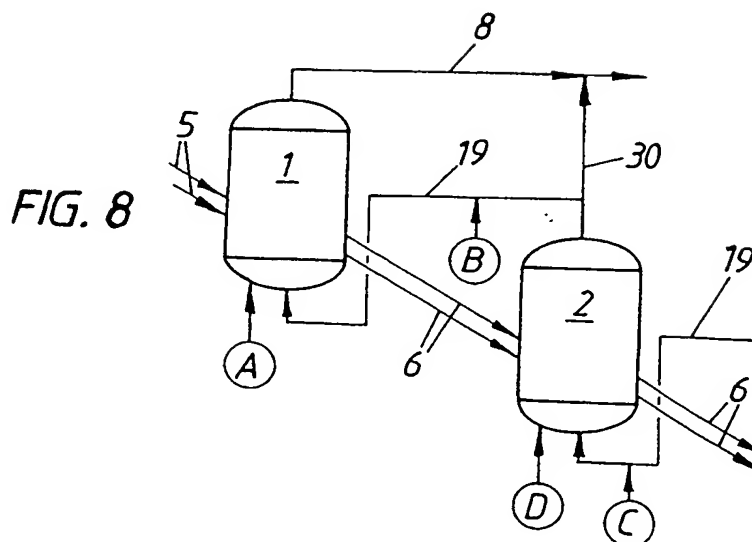
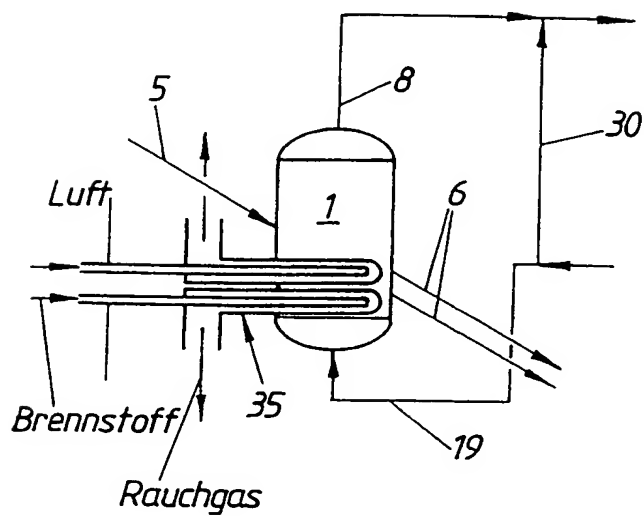
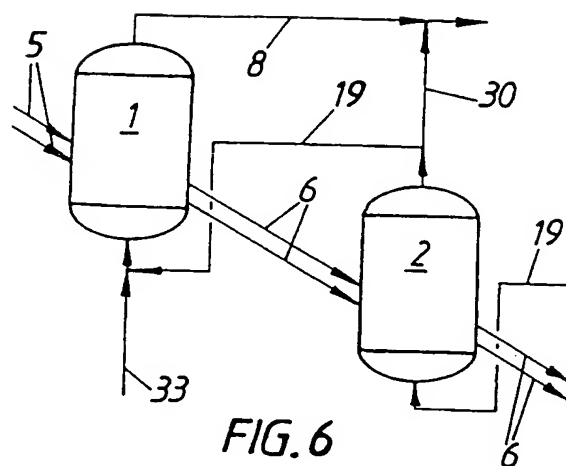
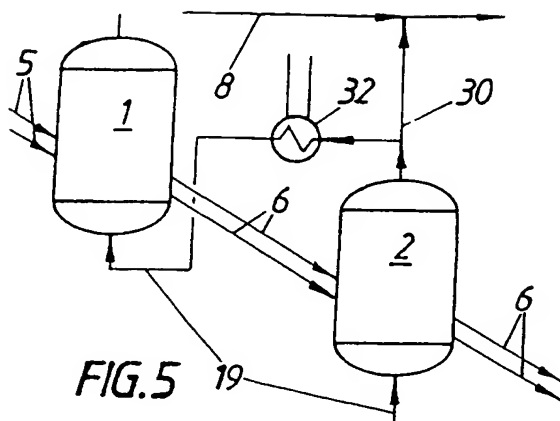
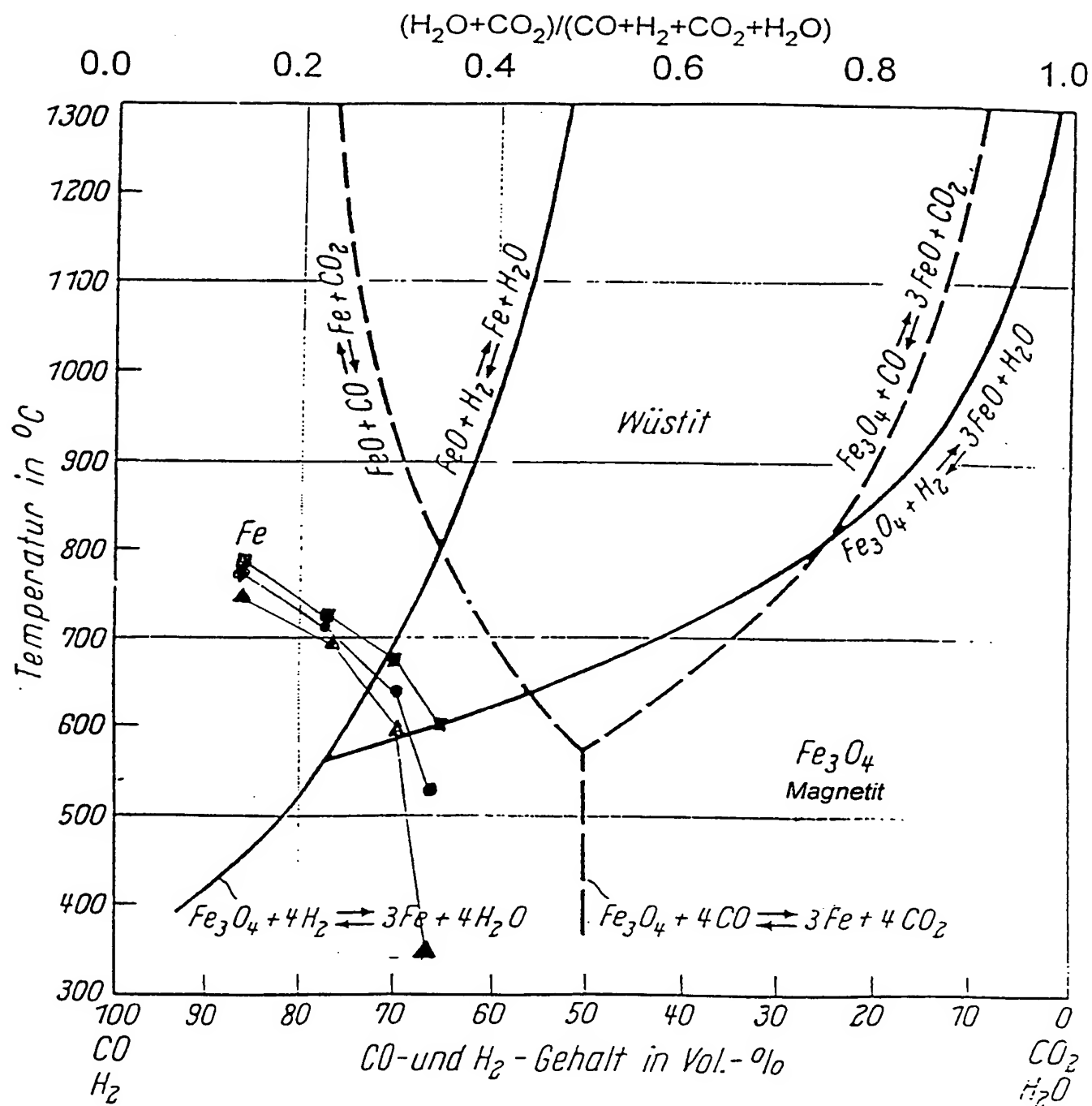


FIG. 9



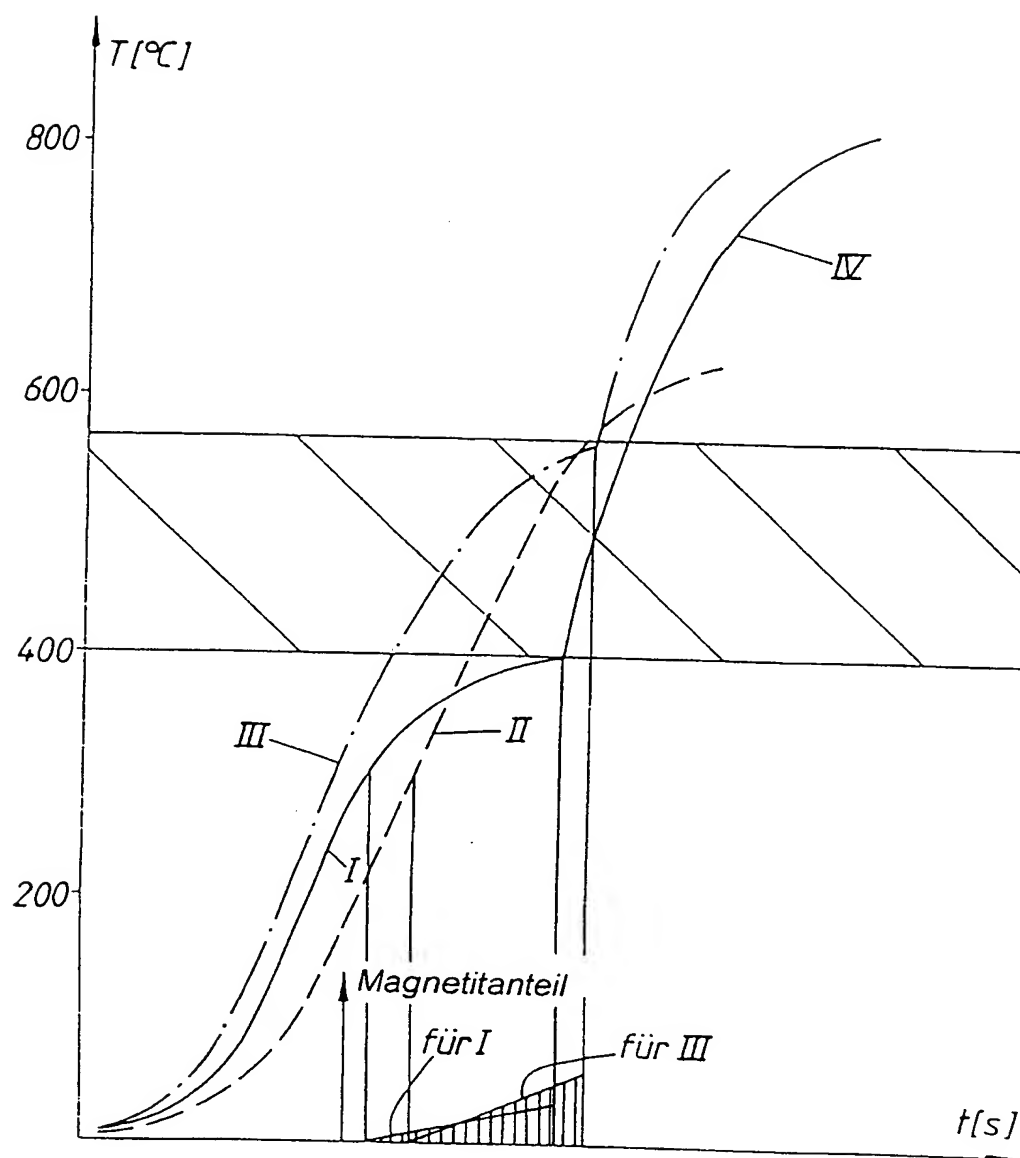


FIG. 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/AT 98/00191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C21B13/00

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 349 477 A (ESSO RESEARCH AND ENGINEERING CO) 3 April 1974 see claims 1-5 ---	1-14
A	GB 1 115 712 A (ESSO RESEARCH AND ENGINEERING CO) 29 May 1968 see claims 1-5 ---	1-14
A	WO 97 13879 A (VOEST ALPINE IND ANLAGEN ;CIP GERHARD (AT); ROSSMANN GOTTFRIED (AT) 17 April 1997 see claims 1-12; figure 1 ---	1-32
A	DD 130 155 A (FIERRO ESPONJA) 8 March 1978 see claims 1-4 --- -/--	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 October 1998

Date of mailing of the international search report

15/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kesten, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. Application No
PCT/AT 98/00191

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 082 251 A (WHIPP ROY H) 21 January 1992 cited in the application see claim 1; figure 1 ----	1, 15
A	EP 0 571 358 A (VOEST ALPINE IND ANLAGEN) 24 November 1993 cited in the application see claims 1,7; figure ----	1, 15
A	US 3 205 066 A (H.E.ROBSON ET AL.) 7 September 1965 cited in the application see claims 1,14,15 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/AT 98/00191

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1349477 A	03-04-1974	FR 2095372 A US 3709679 A	11-02-1972 09-01-1973
GB 1115712 A		NONE	
WO 9713879 A	17-04-1997	WO 9713878 A AU 7120696 A AU 7205896 A BR 9606665 A BR 9607995 A CA 2207395 A CA 2207416 A EP 0796348 A EP 0799322 A	17-04-1997 30-04-1997 30-04-1997 23-12-1997 09-06-1998 17-04-1997 17-04-1997 24-09-1997 08-10-1997
DD 130155 A	08-03-1978	US 4046556 A AR 209046 A BR 7608805 A CA 1089649 A DK 588976 A EG 12603 A JP 1090835 C JP 52115703 A JP 56034604 B SE 7613952 A ZA 7607589 A	06-09-1977 15-03-1977 25-10-1977 18-11-1980 03-07-1977 30-06-1979 31-03-1982 28-09-1977 11-08-1981 03-07-1977 30-11-1977
US 5082251 A	21-01-1992	US 5192486 A	09-03-1993
EP 0571358 A	24-11-1993	AT 402937 B AT 106692 A AU 3859493 A BR 9302014 A CA 2096805 A EG 20233 A JP 2768888 B JP 6081019 A KR 9608723 B RU 2078143 C US 5439504 A	25-09-1997 15-02-1997 25-11-1993 30-11-1993 23-11-1993 31-05-1998 25-06-1998 22-03-1994 29-06-1996 27-04-1997 08-08-1995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intern al Application No

PCT/AT 98/00191

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0571358 A		ZA 9303453 A	15-06-1994
US 3205066 A	07-09-1965	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 98/00191

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C21B13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C21B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 1 349 477 A (ESSO RESEARCH AND ENGINEERING CO) 3. April 1974 siehe Ansprüche 1-5 ---	1-14
A	GB 1 115 712 A (ESSO RESEARCH AND ENGINEERING CO) 29. Mai 1968 siehe Ansprüche 1-5 ---	1-14
A	WO 97 13879 A (VOEST ALPINE IND ANLAGEN ; CIP GERHARD (AT); ROSSMANN GOTTFRIED (AT)) 17. April 1997 siehe Ansprüche 1-12; Abbildung 1 ---	1-32
A	DD 130 155 A (FIERRO ESPONJA) 8. März 1978 siehe Ansprüche 1-4 ---	1-14
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Oktober 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/10/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kesten, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Jnales Aktenzeichen

PCT/AT 98/00191

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 082 251 A (WHIPP ROY H) 21. Januar 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1; Abbildung 1 ---	1,15
A	EP 0 571 358 A (VOEST ALPINE IND ANLAGEN) 24. November 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,7; Abbildung ---	1,15
A	US 3 205 066 A (H.E.ROBSON ET AL.) 7. September 1965 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,14,15 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/AT 98/00191

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1349477 A	03-04-1974	FR 2095372 A US 3709679 A	11-02-1972 09-01-1973
GB 1115712 A		KEINE	
WO 9713879 A	17-04-1997	WO 9713878 A AU 7120696 A AU 7205896 A BR 9606665 A BR 9607995 A CA 2207395 A CA 2207416 A EP 0796348 A EP 0799322 A	17-04-1997 30-04-1997 30-04-1997 23-12-1997 09-06-1998 17-04-1997 17-04-1997 24-09-1997 08-10-1997
DD 130155 A	08-03-1978	US 4046556 A AR 209046 A BR 7608805 A CA 1089649 A DK 588976 A EG 12603 A JP 1090835 C JP 52115703 A JP 56034604 B SE 7613952 A ZA 7607589 A	06-09-1977 15-03-1977 25-10-1977 18-11-1980 03-07-1977 30-06-1979 31-03-1982 28-09-1977 11-08-1981 03-07-1977 30-11-1977
US 5082251 A	21-01-1992	US 5192486 A	09-03-1993
EP 0571358 A	24-11-1993	AT 402937 B AT 106692 A AU 3859493 A BR 9302014 A CA 2096805 A EG 20233 A JP 2768888 B JP 6081019 A KR 9608723 B RU 2078143 C US 5439504 A	25-09-1997 15-02-1997 25-11-1993 30-11-1993 23-11-1993 31-05-1998 25-06-1998 22-03-1994 29-06-1996 27-04-1997 08-08-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 98/00191

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0571358 A		ZA 9303453 A	15-06-1994
US 3205066 A	07-09-1965	KEINE	